

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-061678  
 (43)Date of publication of application : 12.04.1983

(51)Int.Cl. H01L 31/04

(21)Application number : 56-159395 (71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

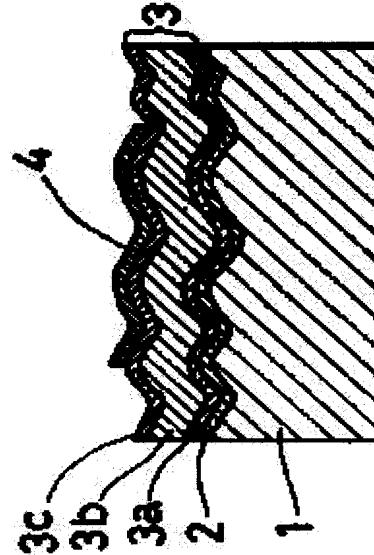
(22)Date of filing : 08.10.1981 (72)Inventor : IIDA HIDEYO  
 SHIBA NOBUYASU  
 MISHIYUKU TOSHIO  
 ITO ATSUO

## (54) AMORPHOUS SILICON SOLAR BATTERY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To avoid influence of unevenness of ceramic substrate surface and to improve conversion efficiency by forming the electrode between the ceramic substrate and amorphous Si layer with a transparent film of metal oxide.

CONSTITUTION: The rear side transparent electrodes are formed by the depositing the SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> etc. 2 on the ceramic substrate 1 in the backed surface condition (unevenness of 2 ~ several mm) containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of about 90% in the conventional process, the p layer 3b, n layer 3c of the amorphous Si are sequentially precipitated, thereby the surface electrode film 4 of the same material is precipitated in the thickness of 0.05 ~ 0.5 μm. The substrate 1 is formed as thin as 0.2mm or less or as a light transmissive substrate with high sintering degree. Thereby, the light can be made to irradiate from the substrate side. According to this structure, an ordinary ceramic plate can be used and substrate price can be reduced to about 1/6, with improvement in conversion coefficient. In addition, the wiring pattern and electrode with small resistance and with large adhesivity can be formed by the thick film printing method on the ceramic substrate. The substrate thus obtained is capable of showing excellent heat proof and thermal conductivity proof characteristic with the ceramic plate intrinsically shows.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—61678

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 31/04

識別記号

府内整理番号  
7021—5F

⑭ 公開 昭和58年(1983)4月12日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 6 頁)

⑮ 非晶質シリコン太陽電池

⑯ 特 願 昭56—159395

⑰ 出 願 昭56(1981)10月8日

⑱ 発明者 飯田英世

東京都台東区上野1丁目2番12  
号太陽誘電株式会社内

⑲ 発明者 柴信康

東京都台東区上野1丁目2番12  
号太陽誘電株式会社内

⑳ 発明者 三宿俊雄

東京都台東区上野1丁目2番12  
号太陽誘電株式会社内

㉑ 発明者 伊藤厚雄

東京都台東区上野1丁目2番12  
号太陽誘電株式会社内

㉒ 出願人 太陽誘電株式会社

東京都台東区上野1丁目2番12  
号

㉓ 代理人 弁理士 北村欣一 外2名

明細書

1. 発明の名称

非晶質シリコン太陽電池

2. 特許請求の範囲

セラミック基板上に非晶質シリコン層を設けた太陽電池において、前記セラミック基板と非晶質シリコン層間の電極を金属酸化物透明膜としたことを特徴とする非晶質シリコン太陽電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、セラミック基板上に非晶質シリコン層を設けた非晶質シリコン太陽電池に関する。従来、絶縁基板上に非晶質シリコン層を設けたシリコン太陽電池の絶縁基板として、ガラス基板やプラスチック基板が用いられていたが、これ等は耐熱性が乏しいため基板上に電極端子や配線パターンを厚膜印刷技術によって形成する場合、700°～850°の焼成工程で基板が軟化、変形、焼失し又は厚膜配線材料と反応してしまうという不都合があり、また、耐摩耗性、耐食性、熱伝導性等の点で満足できるものでなかつ

た。そこでこれ等の絶縁基板に代つて、最近、セラミック基板を用いた太陽電池が提案された。このものは、第1図示のようにセラミック基板(a)上にガラス膜(b)を50～100μm被覆し、次いで裏面電極としてステンレス膜(d)を、更に非晶質シリコン層(c)としての々層(a<sub>1</sub>)、1層(a<sub>2</sub>)及び2層(a<sub>3</sub>)並びに例えばITO膜の透明電極(e)を順次被着したものであり、その基板は、耐摩耗性、熱伝導性等に優れているが次のような欠点がある。すなわち、変換効率を上げるために、成形時2～数μm程度の凹凸があるセラミック基板にガラス膜を被覆し、次いでガラス膜面を研磨するか又はセラミック基板を研磨して後ガラス膜を被覆しその表面を平滑化するので、工数が多くなりコスト高になる。また、基板表面がガラスで被覆されているため、ガラス基板と同様、耐熱性がなく厚膜印刷技術を用いて基板面に電極、配線等を形成できない。

本発明はこの先行技術の以上のような欠点を無くすと共にこれより更に変換効率の優れた非晶

質シリコン太陽電池を提供することをその目的とするもので、セラミック基板上に非晶質シリコン層を設けた太陽電池において、前記セラミック基板と非晶質シリコン層間の電極を金属酸化物透明膜としたことを特徴とする。

すなわち、成形したセラミック基板上に、これと非晶質シリコン層間の電極として、ステンレス、モリブデン、チタン、タンクステン等の金属を被覆する代りに、酸化錫、酸化インジウム錫、酸化インジウム等の金属酸化物透明膜を被覆させてセラミック基板の凹凸の影響を受けないようにし、太陽電池特性を向上させたことを特徴とする。

この材料の違いにより以上の差異が生ずる理由は明らかでないが、非晶質シリコン層のp層又はn層が凹凸のあるセラミック基板上の金属電極表面に析出してそ表面を均一に被覆する力すなわち被覆力よりも、凹凸の程度が金属電極と同じである金属酸化物透明膜の表面に析出してその表面を被覆する被覆力の方が優れ、p層又

焼結度が高く透光性の優れたセラミック基板を使用した場合には、この基板側から光を入射させることができ、この場合は透明電極膜(4)は非透光性の金属電極に代えることができる。

以下本発明の実施例を説明する。

#### 実施例 1

9.5%のアルミナを主成分とする1.5mm角、厚さ0.5mmのセラミック基板を用意する。この表面は研磨しないままとし、粗さ2μmである。純度99.99%の塩化錫(SnO<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O)と純度99.99%の塩化アンチモン(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を錫(Sn)に対してアンチモンが5重量%となるように秤量して後1%塩酸水溶液に溶解して濃度10重量%の原料液を作製し、これを450°Cに加熱された前記セラミック基板の上にスプレーして膜厚約1μmのアンチモンが添加された酸化錫膜(シート抵抗約15Ω/□)を析出させた。これをモノシリラン(SiH<sub>4</sub>)に対するジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)の体積比を0.9%とした混合ガス中に入れ、RFグロー放電により前記酸化錫膜上に約500Åのp層を

特開昭58-61678(2)  
はn層に不完全(例えば薄く)な部分が形成されることがないことによると考えられる。

第2図は本発明の非晶質シリコン太陽電池の構成の説明図であつて、(1)は従来から混成集積回路用基板として用いられる、アルミナを主成分(約90%)とする焼成したままの表面状態(2~数mmの凹凸)を持つセラミック基板で、この上にスプレー法、DVD法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法などにより酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウム錫など従来透明電極材料として使用されていた被膜(2)を析出させて裏面電極とし、次いでこの被膜(2)上に非晶質シリコン層(3)としてp層(3a)、1層(3b)及びn層(3c)を順次析出させ、最後に光入射側の電極として酸化インジウム錫、酸化錫、酸化インジウム等の透明電極膜(4)を0.05~0.5μm程度析出させて太陽電池素子とする。前記非晶質シリコン層の析出順序はn層、1層及びp層の順に変えてよい。また前記セラミック基板(1)の厚みを例えれば0.2mm以下に薄くしたり、

析出させた。次いでモノシリラン(SiH<sub>4</sub>)のみを用い、膜厚約5000Åの1層を、続いてモノシリラン(SiH<sub>4</sub>)に対してホスファイン(PH<sub>3</sub>)の体積比を2%とした混合ガスを用い、膜厚約100Åのn層をそれぞれグロー放電により順次析出させた。この析出させた時のセラミック基板の温度は250°C、グロー放電に用いる高周波電力は50W(13.56MHz)、前記混合ガス及びモノシリランガスの圧力は1トールであつた。

このようにして得られたアモルファスシリコン層を250°Cに加熱し、5×10<sup>-4</sup>トールの酸素圧の雰囲気でこの層上に電子ビーム蒸着法によつて錫10重量%を含む酸化インジウム錫を2mm角の穴が明いたステンレスマスクを通して蒸着し、膜厚5000Åでシート抵抗約60Ω/□の酸化インジウム錫膜(光入射側電極)を析出させた。このようにして得た太陽電池にソーラー・シミュレータ(AM-1)の光(80mW/cm<sup>2</sup>)を照射してその特性を測定した。

この測定結果は開放端電圧(V<sub>oc</sub>)0.80V、短絡

電流 ( $J_{sc}$ ) 13.1 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 ( $FF$ ) 0.61、変換効率 ( $\eta$ ) 6.0% であつた。

#### 実施例 2 乃至 実施例 6

実施例 1 と同じセラミック基板を用い、この基板の上に電極として金属酸化物透明膜を下記のようにして析出させ、この透明膜上に実施例 1 と同じ条件で p、i、n 各層を、更に酸化インジウム錫膜（光入射側電極）を順次析出させた。このようにして得た太陽電池について実施例 1 と同じ条件でソーラー・シミュレータの光を照射してその特性を測定した。

#### 実施例 2

インジウムに対する錫の重量が 10 重量% となるようにした  $In_2O_3$  と  $SnO_2$  により成るペレットを電子ビームによつて加熱蒸着させ、同時に酸素を  $5 \times 10^{-4}$  トール導入することによつて 350°C に加熱された前記セラミック基板の上に約 1 μm の酸化インジウム錫 (ITO) 膜（シート抵抗約 3 Ω/□）を析出させた。

この太陽電池の特性は開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) 0.68V、

グしてセラミック基板上に約 1 μm の酸化インジウム錫膜（シート抵抗約 3 Ω/□）を析出させた。この太陽電池の特性は開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) 0.72V、短絡電流 ( $J_{sc}$ ) 12.2 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 ( $FF$ ) 0.59、変換効率 ( $\eta$ ) 5.0% であつた。

#### 実施例 5

前記セラミック基板の上に CVD 法により酸化錫膜を析出させた。すなわち、 $SnO_2$  と  $SnO_1$  を原料としキャリヤガスとしてアルゴン (Ar) ガス、酸化剤として酸素ガスを用い、450°C に加熱されたセラミック基板の上に約 1 μm のアンチモンを添加した酸化錫膜（シート抵抗約 6 Ω/□）を析出させた。

この太陽電池の特性は、開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) 0.80V、短絡電流 ( $J_{sc}$ ) 9.67 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 ( $FF$ ) 0.61、変換効率 5.9% であつた。

#### 実施例 6

前記セラミック基板の上に真空蒸着法によつて酸化インジウム膜を析出させた。すなわち、通常の抵抗加熱法によつて酸素圧  $5 \times 10^{-3}$  ト

ルの開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) 9.80 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 ( $FF$ ) 0.60、変換効率 ( $\eta$ ) 5.0% であつた。

#### 実施例 3

前記セラミック基板の上にスプレー法により酸化インジウム錫膜を析出させた。すなわち、 $In_2O_3 \cdot 4H_2O$  と  $SnO_2 \cdot 4H_2O$  をインジウムに対し錫の重量が 2 重量% となるように秤量して後 1% の塩酸水溶液に溶解して 10 重量% 濃度の原料液とし、これを 450°C に加熱されたセラミック基板上にスプレーして約 1 μm の酸化インジウム錫膜（5 Ω/□）を析出させた。

この太陽電池の特性は、開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) 0.72V、短絡電流 ( $J_{sc}$ ) 12.0 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 ( $FF$ ) 0.60、変換効率 ( $\eta$ ) 5.2% であつた。

#### 実施例 4

前記セラミック基板の上にスパッタリング法により酸化インジウム錫膜を析出させた。すなわち、インジウムに対し錫の重量が 10 重量% であるインジウム錫をターゲットにしてアルゴン圧  $5 \times 10^{-3}$  トールの雰囲気中でスパッタリン

ルの雰囲気中で金属インジウムをモリブデンポートより蒸発させ、セラミック基板の上に約 1 μm の酸化インジウム膜（シート抵抗約 4 Ω）を析出させた。

この太陽電池の特性は、開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) 0.70V、短絡電流 ( $J_{sc}$ ) 9.52 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 ( $FF$ ) 0.60、変換効率 ( $\eta$ ) 5.0% であつた。

#### 比較例 1 乃至 比較例 5

下記の基板を用い、この基板の上に電極を下記のようにして析出させ、この電極上に前記各実施例と同じ条件で p、i、n 各層を、更に酸化インジウム錫膜（光入射側電極）を順次析出させて太陽電池を作製した。

#### 比較例 1

実施例と同じセラミック基板の上にステンレス膜を析出させた。すなわち、ステンレス (SUS 304) をターゲットとしてアルゴンガス圧  $2 \times 10^{-3}$  トールの雰囲気でスパッタリングを行ない、150°C に加熱された前記セラミック基板の上に約 1 μm のステンレス膜（シート抵抗約 2 Ω/□

□) を析出させた。

この太陽電池の特性は、開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) 0.22V、短絡電流 ( $J_{sc}$ ) 4.2 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 ( $FF$ ) 0.19、変換効率 ( $\eta$ ) 0.22% であつた。

#### 比較例 2

実施例と同じセラミック基板の上にモリブデン膜を析出させた。すなわち、モリブデンをターゲットとしてアルゴンガス圧  $2 \times 10^{-4}$  トールの雰囲気でスペッタリングを行ない、150°Cに加熱されたセラミック基板上に約 1 μm のモリブデン膜 (シート抵抗約 1.5 Ω/□) を析出させた。この太陽電池の特性は、開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) 0.12V、短絡電流 ( $J_{sc}$ ) 3.75 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 ( $FF$ ) 0.12、変換効率 ( $\eta$ ) 0.07% であつた。

#### 比較例 3

実施例と同じセラミック基板の上にガラスを 100 μm 被覆したグレーブセラミック板 (表面の粗さ 0.1 μm) を用い、この上にステンレス膜 (シート抵抗約 1 Ω/□) を約 1 μm 析出させた。ステンレス膜の析出条件は比較例 1 と同じであ

#### 実施例 7

実施例 1 乃至 6 で用いた粗さ 2 μm のセラミック基板の表面をカーボランダムで故意にあらし 1.5 μm の粗さにしたもの用い、実施例 1 と同じ条件でスプレー法により約 1 μm のアンチモンを添加した酸化錫膜を析出させ、この酸化錫膜の上に実施例 1 と同じ条件によって非晶質シリコン層の p、i、n 各層を析出させ、更に酸化インジウム膜を析出させて太陽電池を作製し、この変換効率 ( $\eta$ ) を測定した結果、0.02% であつた。すなわち、比較例の変換効率 ( $\eta$ ) はセラミック基板の表面が粗くなると著しく低下した。

尚、実施例 1 乃至 実施例 6 では、非晶質シリコン層の n 層側から光を入れるように n 層、 i 層及び p 層をこの順序でセラミック基板上に析出させたが、n 層側から光を入れるように p 層、 i 層及び n 層をこの順序でセラミック基板に析出させても同じ結果が得られることが実験により確かめられた。

また、実施例 7 では、セラミック基板と非晶質シリコン層間の電極として  $SnO_2$  膜のみを示したが、実施例 2 及び実施例 6 で示した他の金属酸化物透明電極材料についても同様の結果が得られた。

特開昭58-61678(4)  
る。

この太陽電池の特性は、開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) 0.82V、短絡電流 ( $J_{sc}$ ) 7.59 mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 ( $FF$ ) 0.54、変換効率 ( $\eta$ ) 4.2% であつた。

本発明の実施例 1 乃至 6 を比較例 1 乃至 3 と対比すると、下記の表のようになり本発明の変換効率は約 5.0% 以上であり先行技術のものの 4.2% より更に向上した。

表

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$	$\eta$ (%)
実施例 1	0.80	15.1	0.61	6.0
※ 2	0.68	9.8	0.60	5.0
※ 3	0.72	12.20	0.60	5.2
※ 4	0.72	12.2	0.59	5.0
※ 5	0.80	9.67	0.61	5.9
※ 6	0.70	9.52	0.60	5.0
比較例 1	0.22	44.20	0.19	0.22
※ 2	0.12	5.75	0.12	0.07
※ 3	0.82	7.59	0.54	4.2

ス膜の上に実施例 1 と同じ条件で非晶質シリコン層の p、i、n 各層を析出させ、更に酸化インジウム膜を析出させて太陽電池を作製し、この変換効率 ( $\eta$ ) を測定した結果、0.02% であつた。すなわち、比較例の変換効率 ( $\eta$ ) はセラミック基板の表面が粗くなると著しく低下した。

尚、実施例 1 乃至 実施例 6 では、非晶質シリコン層の n 層側から光を入れるように n 層、 i 層及び p 層をこの順序でセラミック基板上に析出させたが、n 層側から光を入れるように p 層、 i 層及び n 層をこの順序でセラミック基板に析出させても同じ結果が得られることが実験により確かめられた。

また、実施例 7 では、セラミック基板と非晶質シリコン層間の電極として  $SnO_2$  膜のみを示したが、実施例 2 及び実施例 6 で示した他の金属酸化物透明電極材料についても同様の結果が得られた。

更にまた前記実施例では約 1 μm である、セラミック基板と非晶質シリコン層間の金属酸化物透

明電極の膜厚は、太陽電池の役割をするためにシート抵抗を小さくすることが必要であり厚い方が望ましいが、製造コストの点から0.2~5μm程度が実用的な値である。この程度の膜厚の場合シート抵抗は、アンチモンを添加した酸化錫では200~2Ω/□であり、酸化インジウムや酸化インジウム錫では50~1Ω/□程度である。前述のようにセラミック基板側から光を入射させる場合には、シート抵抗と光の透過率の関係からもう少し薄い0.1~2μm程度が適当と考えられる。

このように本発明によるときは、セラミック基板上に非晶質シリコン層を設けた太陽電池において、前記セラミック基板と非晶質シリコン層間の電極を金属酸化物透明膜としたので、普通のセラミック基板ですみ、このため先行技術のクレーズセラミック基板の $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{4}$ の価格となり安価である。また変換効率も向上する。更に、セラミック基板の表面に先行技術のようにガラス層がないため、厚膜印刷技術によつて抵抗が

特開昭58-61678(5)

少なく且つ密着強度の強い配線パターン及び電極を基板面に形成でき、セラミック基板本来の耐熱性、熱伝導性等の優れた特徴を十分に発揮できる効果を有する。

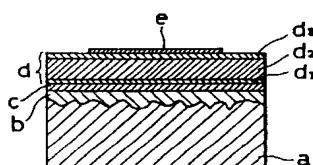
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は先に提案された太陽電池の構成説明図、第2図は本発明の太陽電池の構成説明図である。

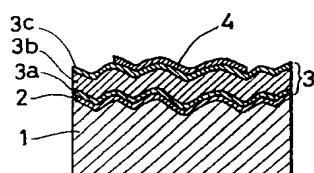
- (1)…セラミック基板
- (2)…金属酸化物透明膜
- (3)…非晶質シリコン層
- (4)…電極

特許出願人 太陽誘電株式会社  
代理人 北村欣一  
外2名

第1図



第2図



## 手続補正書(自発)

昭和年月日  
57.2.24

特許庁長官署

## 1. 事件の表示

昭和56年特許願第159395号

## 2. 発明の名称

非晶質シリコン太陽電池

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

太陽誘電株式会社

## 4. 代理人

東京都港区新橋2丁目16番1 ニュー新橋ビル703

6002 井理士 北村欣一

(電話 503-7811 案(代))

## 5. の日付

昭和年月日

(57.2.24)  
特許第一課

特開昭58-61678(6)

## 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

- (1) 明細書第1頁第17行「700°～850°C」を「750°～850°C」と補正する。
- (2) 同書第8頁第2行、同頁第14行「変換効率(η)」を「変換効率(η)」と補正する。
- (3) 同書第9頁第16行「変換効率5.9%」を「変換効率(η)5.9%」と補正する。
- (4) 同書第7頁第2行、第10頁第7行、第11頁第4行、同頁第14行、第12頁第4行、第15頁第11行、第14頁第4行、同頁第5行「(η)」を「(η)」と補正する。
- (5) 同書第15頁第18行「13mm」を「13 $\mu$ m」と補正する。
- (6) 同書第12頁の表の最上欄の一番右の「%」を「%」と補正する。